

## *Tema 12-13. Elementos de Transición (cont.)*

- Compuestos de Coordinación.
- Teoría del Campo Cristalino.
- Efecto Jahn-Teller.
- Aplicaciones de la Teoría del Campo Cristalino:
  - ✓ Complejos de alto y bajo espín.
  - ✓ Radios iónicos.
  - ✓ E Hidratación.
  - ✓ E Red.

# Estabilidad del enlace coordinado. Criterio de Pearson

## Criterios de estabilidad enlace coordinado- cualitativamente

**Ácido** (aceptor electrones)- **electrófilo**//**Base** (dador electrones)- **nucleófilo**

**Pearson:** Bases duras y blandas/Ácidos duros y blandos

**Bases Duras:** átomos dadores muy  $\chi$  y pequeño tamaño (F, O, N):  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,...  $F > Cl > Br > I$ //  $O >> S > Se > Te$ //  $N >> P > As > Sb$

**Bases Blandas:** átomos dadores poco  $\chi$  y mayor tamaño (S, I...):  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $H^-$ ,  $CO$  ...

**Ácidos Duros:** cationes peq. Alta carga,. enlaces estables con bases duras:

izda. S.T:  $Ti^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...

**Ácidos Blandos:** cationes grandes. peq. Carga, enlaces estables con bases

blandas : dcha . S.T.  $Cs^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Cr^0$ ,  $Ag^{+1}$ ...

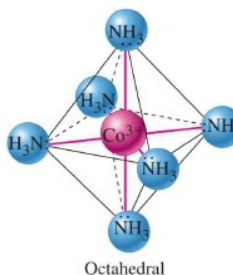
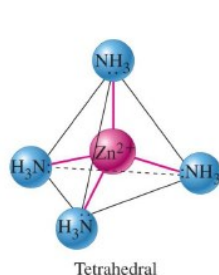
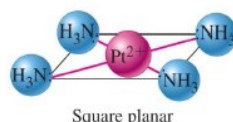
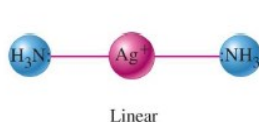
**Intermedio:** Ácidos:  $Sn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ...Bases:  $Br^-$ ,  $N_2$ ,  $NO^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ...

**Duro-duro:** enl. Predominantemente iónico

**Duro-blando-** inestable

**Blando-blando:** enl. Predominantemente covalente

# Estructuras Compuestos de Coordinación



# Indices Coordinación usuales

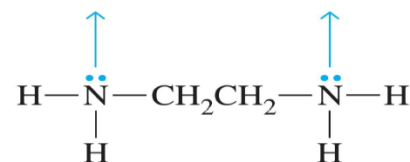
$\text{Cu}^+$	2, 4		
$\text{Ag}^+$	2		
$\text{Au}^+$	2, 4	$\text{Al}^{3+}$	4, 6
		$\text{Sc}^{3+}$	6
		$\text{Cr}^{3+}$	6
$\text{Fe}^{2+}$	6	$\text{Fe}^{3+}$	6
$\text{Co}^{2+}$	4, 6	$\text{Co}^{3+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	4, 6	$\text{Au}^{3+}$	4
$\text{Cu}^{2+}$	4, 6	$\text{Pt}^{4+}$	6
$\text{Zn}^{2+}$	4		
$\text{Pt}^{2+}$	4		

TABLE 24.2 Some Common Monodentate Ligands

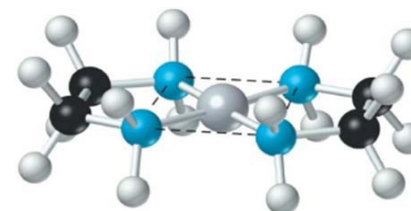
Formula	Name as Ligand	Formula	Name as Ligand	Formula	Name as Ligand
Neutral molecules		Anions		Anions	
$\text{H}_2\text{O}$	Aqua	$\text{F}^-$	Fluoro	$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato
$\text{NH}_3$	Ammine	$\text{Cl}^-$	Chloro	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfato
$\text{CO}$	Carbonyl	$\text{Br}^-$	Bromo	$\text{NO}_2^-$	Nitrito- $N^a$
$\text{NO}$	Nitrosyl	$\text{I}^-$	Iodo	$\text{ONO}^-$	Nitrito- $O^a$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Methylamine	$\text{O}^{2-}$	Oxo	$\text{SCN}^-$	Thiocyanato- $S^b$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Pyridine	$\text{OH}^-$	Hydroxo	$\text{NCS}^-$	Thiocyanato- $N^b$
		$\text{CN}^-$	Cyano		

<sup>a</sup>If the nitrite ion is attached through the N atom ( $-\text{NO}_2$ ), the designation *nitrito-N*- is used; if attached through an O atom ( $-\text{ONO}$ ), *nitrito-O*-.

<sup>b</sup>If the thiocyanate ion is attached through the S atom ( $-\text{SCN}$ ), the name *thiocyanato-S*- is used; if attachment is through the N atom ( $-\text{NCS}$ ), *thiocyanato-N*-.

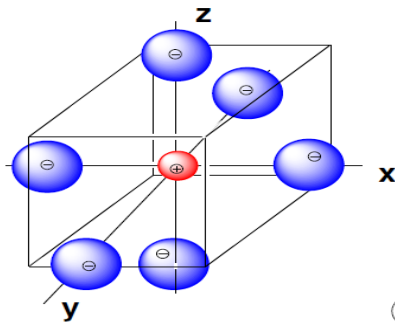


**en:** etilenodiamina  
Bidentado/quelato

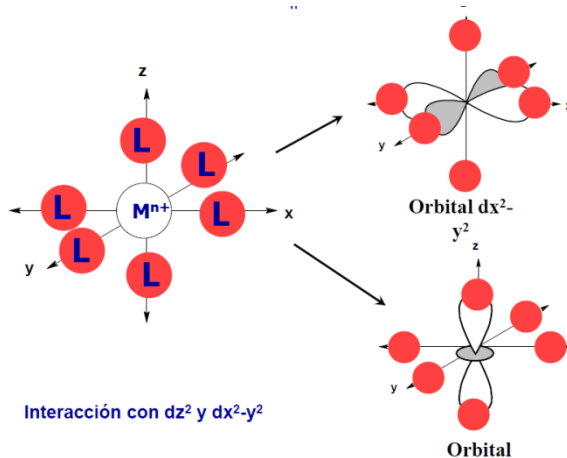


$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$

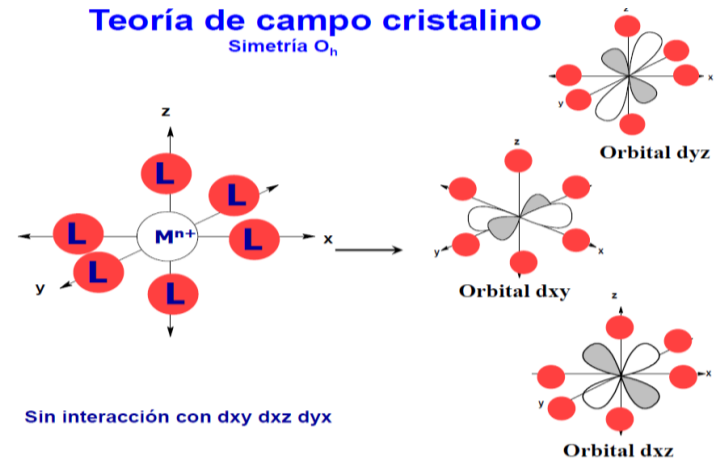
# TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO



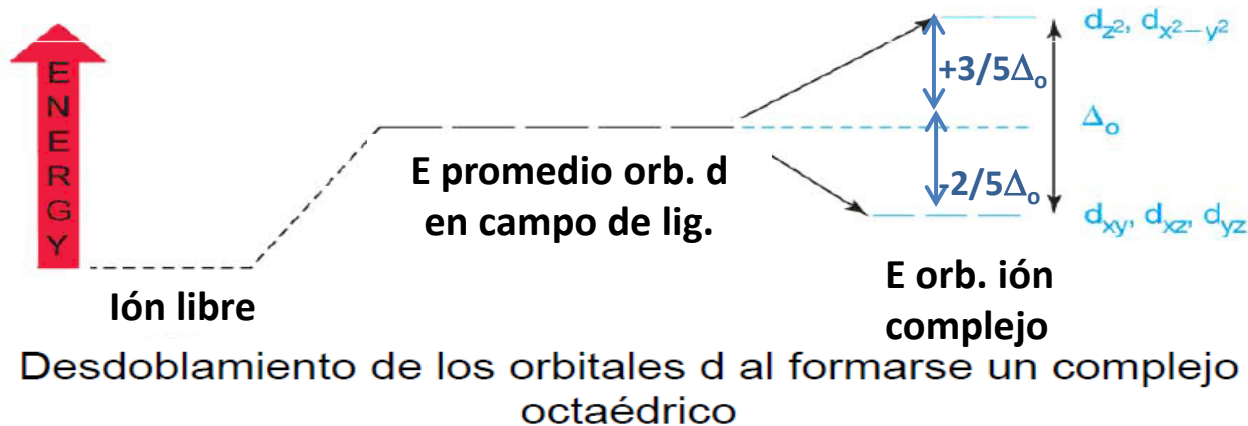
**Entorno octaédrico**

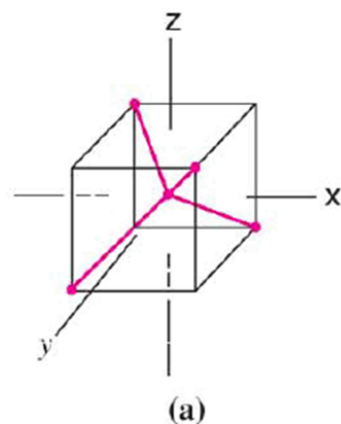
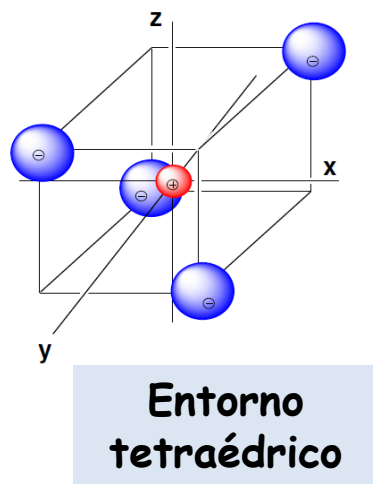


## Teoría de campo cristalino Simetría $O_h$



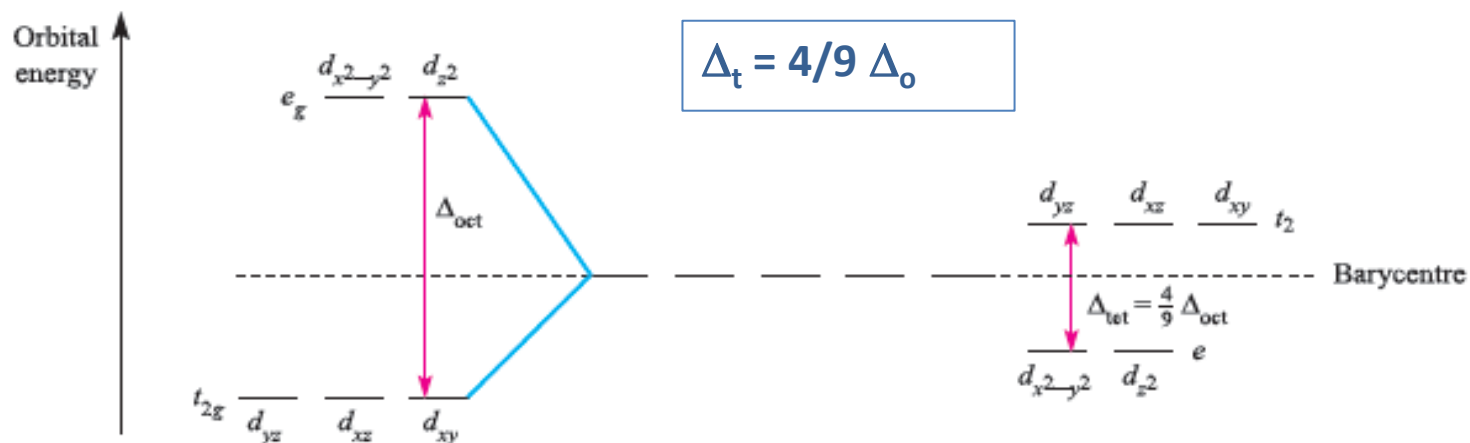
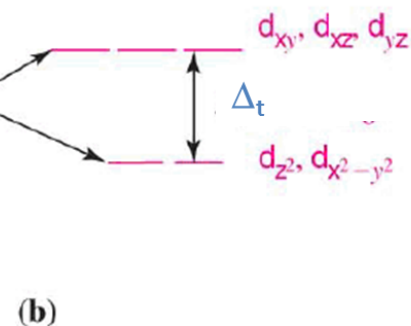
- Átomo central con 5 orb. d energéticamente degenerados
- Aprox. 6 L (cargas neg.)- interac. Electroestáticas repulsivas y atractivas
- Desdoblamiento de orbitales en 2 estados de E



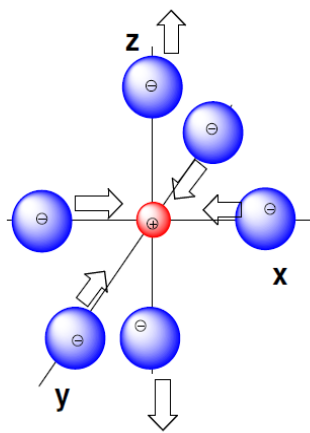


ENERGY ↑

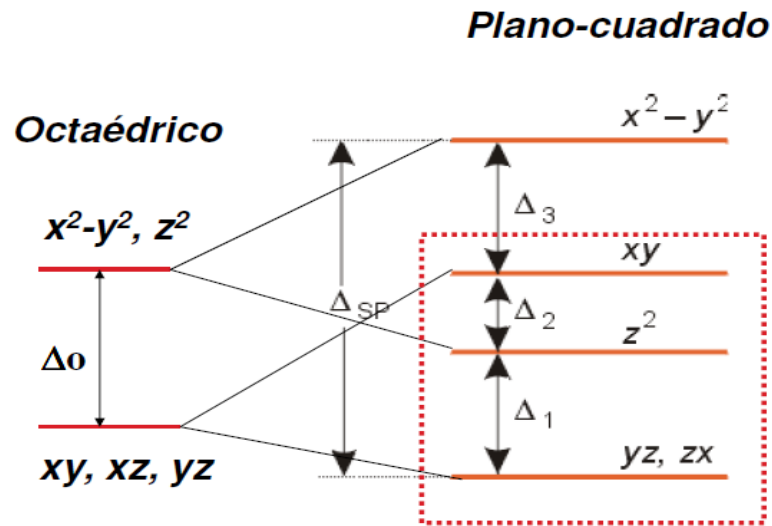
E promedio orb. d en campo de lig.



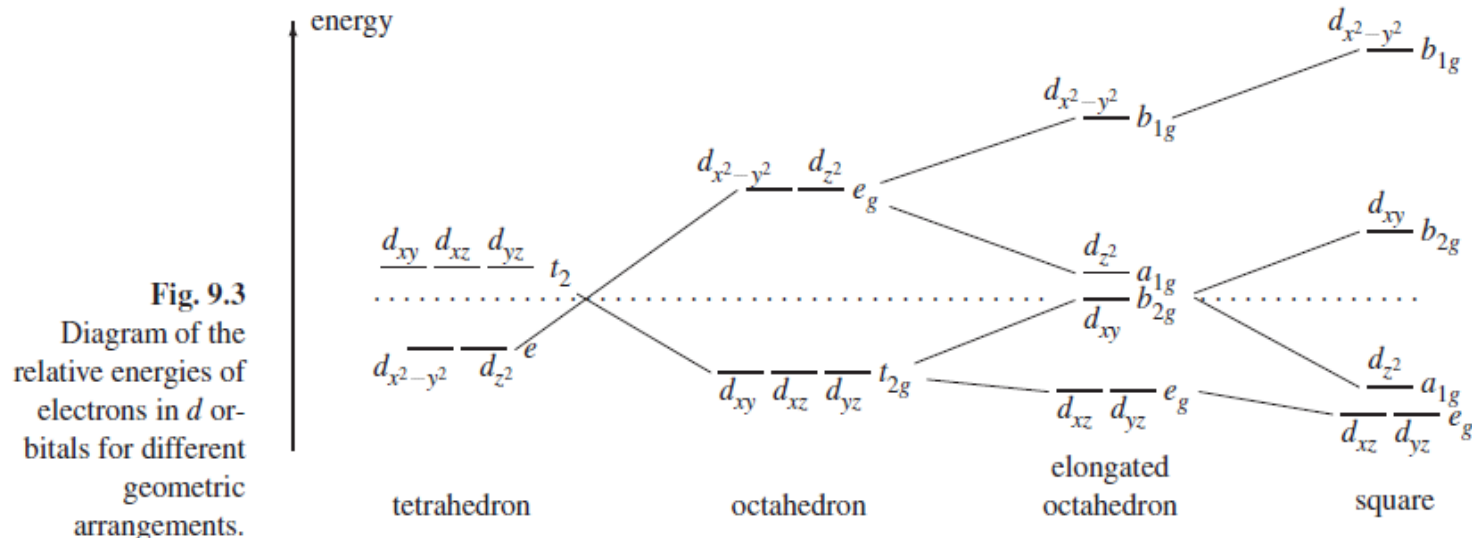
Desdoblamiento  $T_d$  cualitativamente inverso y cuantitativamente más pequeño que  $O_h$



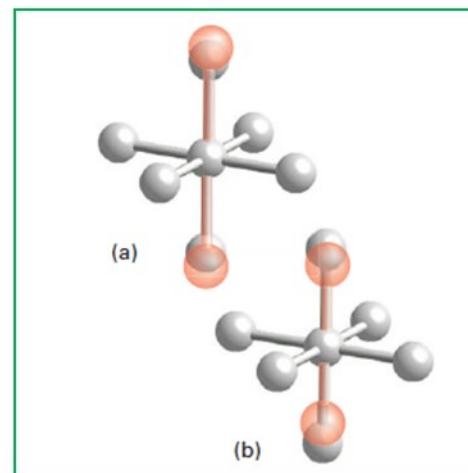
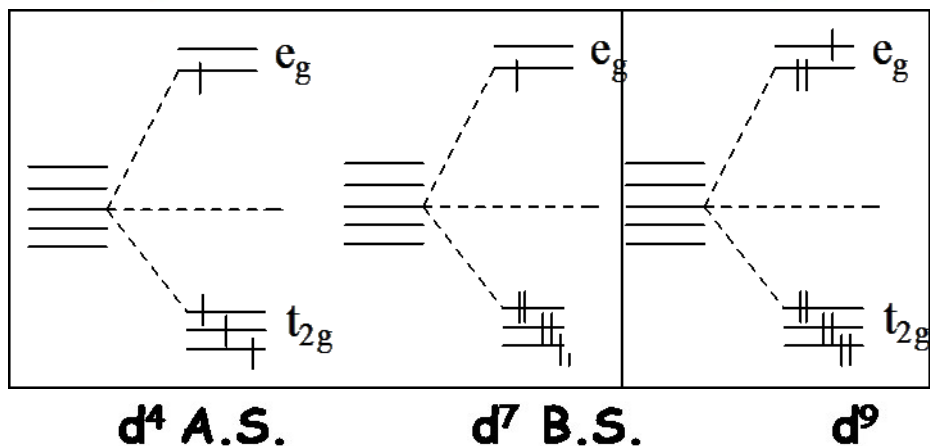
## Entorno Plano-cuadrado



- Estabilización relativa de orbitales  $dxz, dyz, dz^2$  : variable.
- Cationes peq. (1ª S.T.) : Energía  $dz^2 > dxz, dyz$
- Cationes grandes: Energía  $dxz, dyz > dz^2$



## EFEECTO JHAN-TELLER



**Oh**

desigual ocupación de los orbitales  $e_g$ -elongación, achatamiento

- ✓  $e^-$  en orbital  $dx_2-y_2$ - lig. en ejes x, y, se alejan-achatamiento
- ✓  $e^-$  en orbital  $dz_2$ - lig. en eje z, se alejan-elongación

# Aplicaciones de la Teoría del Campo Cristalino

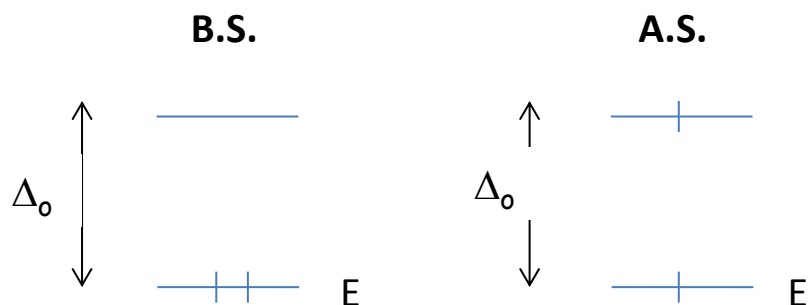
## Complejos de alto y bajo spín.

Formación del complejo de Alto o Bajo spín depende de :

Valores relativos de  $P$  y  $\Delta_o$

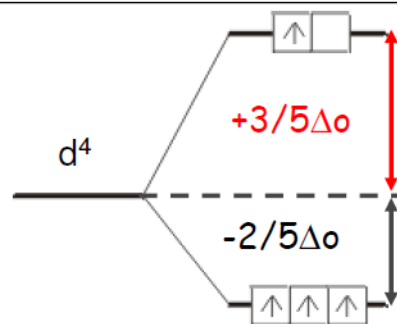
$P > \Delta_o$  complejo alto spín

$P < \Delta_o$  complejo bajo spín



E sistema:  $2E + P$

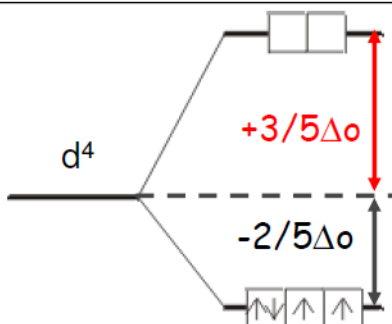
E sistema:  $2E + \Delta_o$



$$E_e = 3 \cdot (-2/5\Delta_o) + 1 \cdot (3/5\Delta_o) = -3/5\Delta_o$$

CAMPO DÉBIL

CONFIGURACIÓN DE ALTO SPIN



$$E_e = 4 \cdot (-2/5\Delta_o) = -8/5\Delta_o (+ P)$$

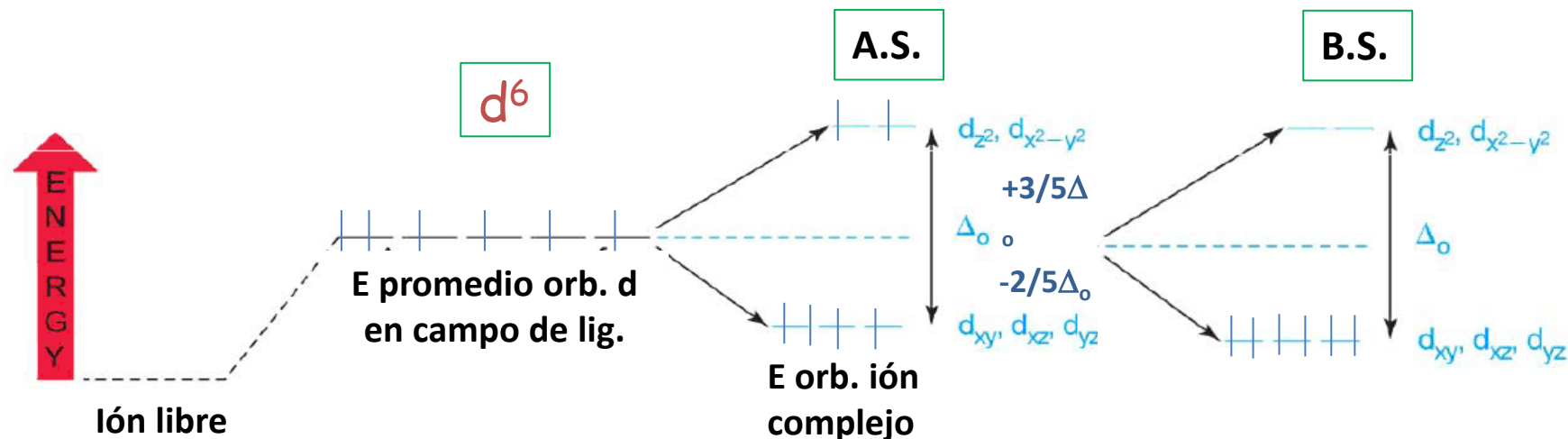
CAMPO INTENSO

CONFIGURACIÓN DE BAJO SPIN

$\text{Mn}^{+3}$ :  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$   
 $\Delta_o$ : 21000/  $P$ : 28000  $\text{cm}^{-1}$   
**A.S.**



# E estabilización producida por el campo cristalino: **EECC**



Desdoblamiento de los orbitales d al formarse un complejo octaédrico

$$\text{EECC A.S.: } 4(-2/5\Delta_o) - 2(3/5\Delta_o) = -2/5 \Delta_o \quad \Bigg| \quad \text{EECC B.S.: } 6(-2/5\Delta_o) = -12/5 \Delta_o + 2P$$

Igual situación iones  $d^7$ - $d^{10}$

## Situaciones más favorables de AS o BS

**Octaédricos:** Configuraciones  $d^4$   $d^5$   $d^6$   $d^7$  AS o BS . Dependerá de **Valores relativos de**

$\Delta_o$  y  $P$ . Situación más favorable BS: **iones  $d^6$**  **exp.  $d^6 > d^7 > d^4 > d^5$**

**Tetraédricos:** Configuraciones  $d^3$   $d^4$   $d^5$   $d^6$  En todos los casos:  **$P > \Delta_t$**

**No existen complejos tetraédricos B.S.**

# Factores de que depende el desdoblamiento

1. al bajar en un grupo aumenta  $\Delta$ :  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  24800  $\text{cm}^{-1}$   $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  34000  $\text{cm}^{-1}$   $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  41000  $\text{cm}^{-1}$
2. Estado de oxidación del metal :  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  12600 ;  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  18900  $\text{cm}^{-1}$   
Haluros < dadores O < dadores N < dadores C
3. Geometría  $\Delta_{\text{pc}} > \Delta_{\text{o}} > \Delta_{\text{t}}$   $\Delta_{\text{o}} \approx 9/4 \Delta_{\text{t}}$
4. Naturaleza ligandos  
Serie Espectroquímica

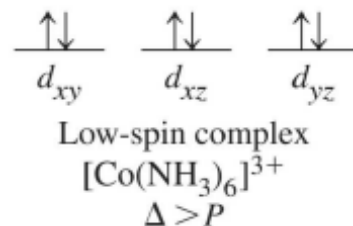
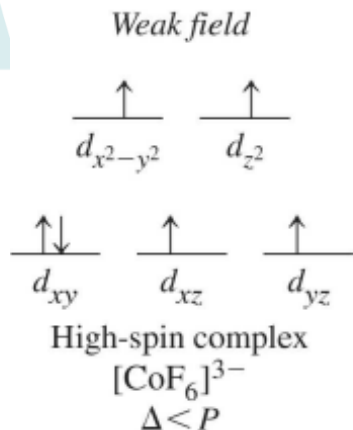
I < Br < Cl < F < OH <  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  <  $\text{H}_2\text{O}$  < py <  $\text{NH}_3$  <  $\text{PPh}_3$  <  $\text{CN}^-$  < CO

$d_{x^2-y^2}$   $d_{z^2}$

campo débil  
Dadores  $\pi$

campo fuerte  
Aceptores  $\pi$

ENERGY



C N O F  
Cl  
Br  
I

# Aplicaciones de la Teoría del Campo Cristalino

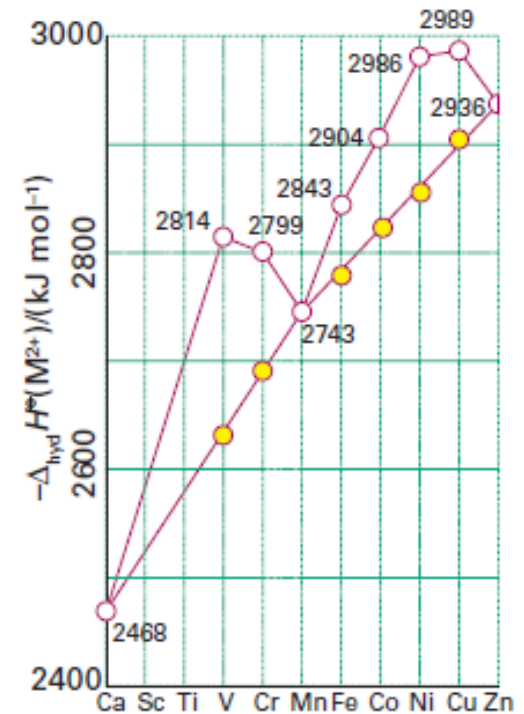
El color. Radios iónicos. E. Hidratación. E Red.  
Propiedades Magnéticas

Iones  $M^{2+}$   $O_h$ , alto spín,  
 $H_2O-L$  campo débil

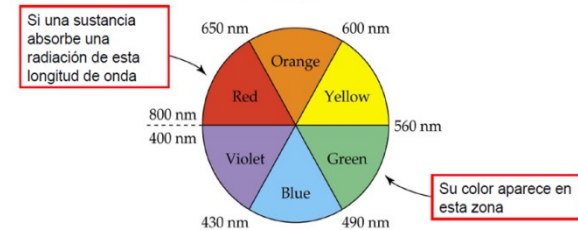
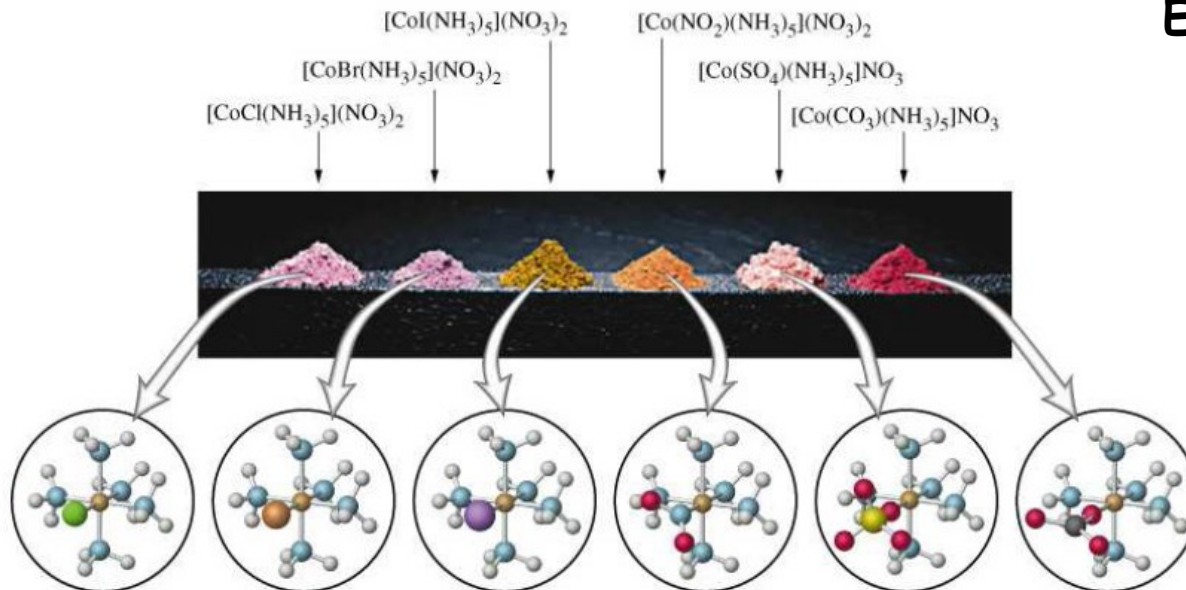
Variación de  $E_{hidrat.}$  como consecuencia de **EECC**

Si **EECC** = 0  $\Delta E_{hidrat}$   $Ca^{2+}(d^0)$ ,  $Mn^{2+}(d^5)$ ,  $Zn^{2+}(d^{10})$  = 0.

Inversamente proporcionales al tamaño



E Hidratación cationes  $M^{+2}$



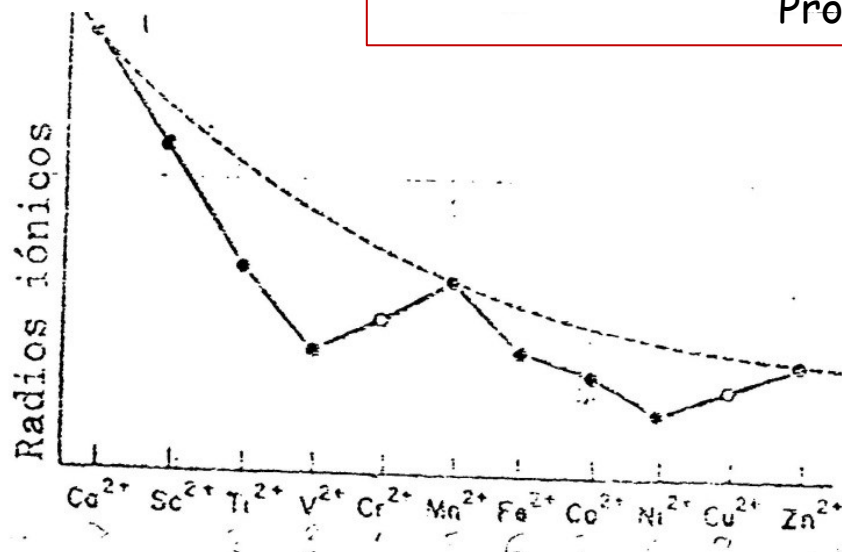
Entorno  $O_h$

$$\Delta_o = E = h\nu = hc/\lambda$$



# Aplicaciones de la Teoría del Campo Cristalino

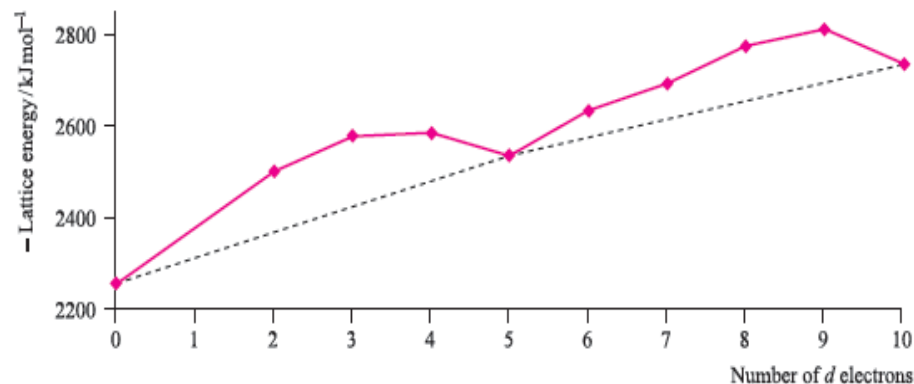
El color. Radios iónicos. E. Hidratación. E Red.  
Propiedades Magnéticas



Radios iones  $M^{+2}$ , 1ª S.T. octaédricos

- Disminuyen hacia dcha.  $Ca^{2+}$  ( $d^0$ ),  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ),  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ): **EECC= 0**
- Disminuye al aumentar  $Z_{eff}$

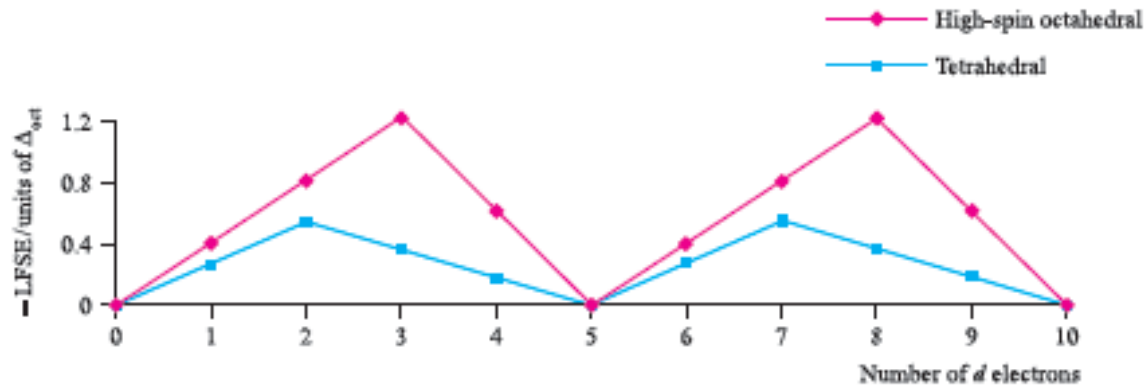
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB} \quad n = n^{\circ} \text{ electrones desapareados}$$



$E_{red}$  cationes  $M^{+2}$  Oh A.S.  $E_{Red}$

- depende del radio de los iones
- Inversamente proporcional al tamaño catión

# ESPINELAS: $O_h$ frente a $T_d$ . Racionalización estructura



**Fig. 20.26** Ligand field stabilization energies as a function of  $\Delta_{oct}$  for high-spin octahedral systems and for tetrahedral systems; Jahn–Teller effects for  $d^4$  and  $d^9$  configurations have been ignored.

**Espinela normal:**  $A^{II}B_2^{III}O_4 - (A^{II})^{tet}(B^{III})_2^{oct}O_4$

**Espinela inversa:**  $A^{II}B_2^{III}O_4 - (B^{III})^{tet}(A^{II} B^{III})^{oct}O_4$

$Mn_3O_4$ :  $Mn^{II}(d^5)$ -  $Mn^{III}(d^4)$ :      Espinela normal

$Co_3O_4$ :  $Co^{II}(d^7)$ -  $Co^{III}(d^6)$ :      Espinela normal

$NiAl_2O_4$ :  $Ni^{II}(d^8)$ -  $Al^{III}(d^{10})$ :      Espinela inversa

$CoFe_2O_4$ :  $Co^{II}(d^7)$ -  $Fe^{III}(d^5)$ :      Espinela inversa

$FeCr_2O_4$ :  $Fe^{II}(d^6)$ -  $Cr^{III}(d^3)$ :      Espinela normal